

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-267621
(43)Date of publication of application : 17.10.1995

(51)Int.CI. C01B 33/02
C23C 18/08

(21)Application number : 06-054004 (71)Applicant : SHOWA DENKO KK
(22)Date of filing : 24.03.1994 (72)Inventor : YANO KOTARO
KITSUNO YUTAKA
SAKAWAKI AKIRA
KAWASAKI KEIJI

(54) FORMATION OF SILICON MEMBRANE

(57)Abstract:

PURPOSE: To form silicon film having excellent properties as an electronic material by coating the base with liquid silicon hydride containing hyperhydrogenated silicon and allowing the coated product to undergo thermal histories including a temperature-rising process to cause decomposition reactions in the coated film.

CONSTITUTION: After a base is coated with liquid silicon hydride containing SiH_{2m+2} or SiH_{2n} ($m \geq 5$; $n \geq 4$), (A) the decomposition reactions are allowed to occur in the coated layer by applying the thermal histories including temperature-rising process to the coated layer, or (B) the decomposition reaction is allowed to occur in the presence of atomic hydrogen in the coated layer by applying the thermal histories including temperature-rising process. During the temperature-rising process, amorphous silicon is obtained at 200 to 550° C on the way of temperature rising, and heating up over 550° gives polysilicon. The atomic hydrogen to be used in the B process is formed by microwave discharge, irradiation of hydrogen gas with X-rays or contact of hydrogen gas with heated metal surface.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 11.10.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-267621

(43)公開日 平成7年(1995)10月17日

(51) Int. Cl.⁶
C 0 1 B 33/02
C 2 3 C 18/08

識別記号 D
府内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 8 頁)

(21)出願番号

特願平6-54004

(22)出願日

平成6年(1994)3月24日

(71)出願人

000002004

昭和電工株式会社

東京都港区芝大門1丁目13番9号

(72)発明者

矢野 幸太郎

神奈川県川崎市川崎区扇町5番1号 昭和電工株式会社化学品研究所内

(72)発明者

橋野 裕

神奈川県川崎市川崎区扇町5番1号 昭和電工株式会社化学品研究所内

(72)発明者

坂脇 彰

神奈川県川崎市川崎区扇町5番1号 昭和電工株式会社化学品研究所内

(74)代理人

弁理士 寺田 實

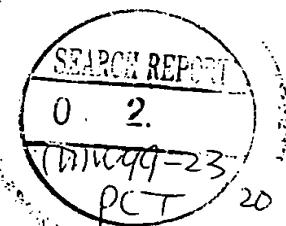
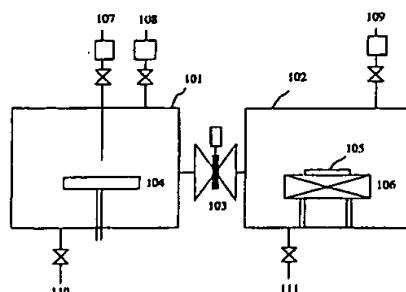
最終頁に続く

(54)【発明の名称】シリコン膜の形成方法

(57)【要約】

【目的】CVD法による気相からの堆積法を用いず、塗布法で基体上にシリコン膜を形成する方法の提供。

【構成】液体状の水素化珪素を基体上に塗布した後、昇温し、昇温過程を含む熱履歴を経させることにより塗布膜内で分解反応させるシリコン膜の形成方法、及び液体状の水素化珪素を基体上に塗布した後、原子状の水素を基体上に導入しながら、昇温し、昇温過程を含む熱履歴を経させることにより塗布膜内で分解反応させるシリコン膜の形成方法。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 水素化珪素を用いて熱分解により基体上にシリコン膜を形成する方法において、 $\text{Si}_m\text{H}_{n+m}$ あるいは Si_mH_n （ただし、m、nは $m \geq 5$ 、 $n \geq 4$ であるような整数）を含有する液体状の水素化珪素を基体上に塗布した後、昇温し、昇温過程を含む热履歴を経させて塗布膜内で分解反応させ、該基体上にシリコン膜を形成させることを特徴とするシリコン膜の形成方法。

【請求項2】 水素化珪素を用いて熱分解により基体上にシリコン膜を形成する方法において、 $\text{Si}_m\text{H}_{n+m}$ あるいは Si_mH_n （ただし、m、nは $m \geq 5$ 、 $n \geq 4$ であるような整数）を含有する液体状の水素化珪素を基体上に塗布した後、昇温し、昇温過程を含む热履歴を経させて塗布膜内で原子状の水素の存在下にシリコン膜を形成させることを特徴とするシリコン膜の形成方法。

【請求項3】 前記原子状の水素の生成が、水素ガスのマイクロ波放電により、あるいは水素ガスへの紫外線の照射により、あるいは水素ガスと加熱した金属表面との接触により行われる請求項2記載のシリコン膜の形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、LSI、薄膜トランジスタ、光電変換装置、及び感光体用途でのシリコン膜形成法に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、ポリシリコン（以下「poly-Si」という）膜やアモルファスシリコン（以下「a-Si」という）膜の形成方法としては、水素化珪素ガスを用いた熱CVD（Chemical Vapor Deposition）法、プラズマCVD法、光CVD法等が利用されており、一般にはpoly-Siでは熱CVD法（Kern, Wら：J. Vac. Sci. Technol., 14(5)巻(1977年)第1082頁参照）、a-Si膜ではプラズマCVD法（Spear, W. E. ら:Solid State Com., 17巻(1975年)第1193頁参照）が広く用いられ企業化されている。

【0003】 高次の水素化珪素を用いたCVD法としては、高次水素化珪素ガスを大気圧以上の圧力下で熱分解する方法（特公平4-62073）、環状水素化珪素ガスを熱分解する方法（特公平5-469）、分岐水素化珪素を用いる方法（特開昭60-26665）、トリシラン以上の高次の水素化珪素ガスを480°C以下で熱CVDを行なう方法（特公平5-56852）等が提案されている。しかしこれらのCVD法には以下の問題点がある。
 ① 気相反応を用いるため気相で粒子が発生し装置の汚染、デバイスの歩留まり低下等の問題を生じる。
 ② 原料をガス状で用いるため、表面に凹凸のある基体上には良好なステップカバレージを持つ膜が得られにくい。
 ③ 膜形成速度が小さくスループットが低い。
 ④ プラズマCVD法においては高周波発生装置等複雑で高価な装置が必要となる。
 ⑤ 高価な高真空装置が必要である。

【0004】 また、液体状の水素化珪素を用いる例としては、ガス状の原料を冷却した基体上に液状化して吸着させ、化学的に活性な原子状の水素と反応させてシリコン系の薄膜を堆積させる方法（特開平1-296611）があるが、以下のような問題点がある。
 ① 原料の気化と冷却を続けて行なうため塗布法と比較して気化や冷却のための複雑で高価な装置が必要であり、また膜厚の制御も困難である。
 ② 塗布膜への成膜エネルギーが原子状の水素からのみ与えられるため膜形成速度が遅く、さらに電子材料としての特性を持つシリコン膜を得るためにには加熱アーチルが必要でありスループットが悪い。
 一方、CVD法とは別に液体の塗布法がある。しかし塗布法はLSIでの層間絶縁膜や平坦化膜等の酸化シリコン膜形成用には適用されているが、シリコン膜用には適用されていない。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明では、従来の成膜法と本質的に異なる新しい方法を提供する。すなわち、CVD法等では一定温度に加熱保持された基体上への

20 気相からの堆積方法を用いるが、本発明の目的は、液体状の水素化珪素を基体上に塗布した後、昇温し、昇温過程を含む热履歴を経させて塗布膜内で分解反応させ、基体上に電子材料としての特性を有するシリコン膜を形成する全く新しい方法を提供することにある。本発明ではまた、塗布した液体状の水素化珪素を、昇温し、昇温過程を含む热履歴を経させて塗布膜内で分解反応させる際に、原子状の水素の存在下に、例えば原子状の水素を基体上に導入することにより、得られるシリコン膜の電子材料としての特性をさらに優れたものとすることがで
 30 きるが、この場合でも原料の水素化珪素の分解は熱エネルギーによって行われ、原子状の水素の導入は得られるシリコン膜の電子材料としての特性をより優れたものとするために行われるものであり、活性な原子状の水素のみを成膜エネルギー源に用いる方法とも本質的に異なる方法を提供する。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、上記の目的を達成するために鋭意研究した結果、 $\text{Si}_m\text{H}_{n+m}$ あるいは Si_mH_n （ただし、m、nは $m \geq 5$ 、 $n \geq 4$ であるような整数）を含有する液体状の水素化珪素を基体上に塗布した後、昇温し、昇温過程を含む热履歴（以下昇温熱履歴と略す。）を経させて塗布膜内で分解反応させ、該基体上にシリコン膜を形成できることを見出だし本発明を完成した。本発明により電子材料としての優れた特性を持つシリコン膜を形成できる。

【0007】 以下、本発明を詳細に説明する。本発明における液体状の水素化珪素は、一般式 $\text{Si}_m\text{H}_{n+m}$ あるいは Si_mH_n （ただし、m、nは $m \geq 5$ 、 $n \geq 4$ であるような整数）で表されるもので、具体的には $\text{Si}_m\text{H}_{n+m}$ としてはノーマルペンタシラン（n-Si,

3

H_{12})、イソペンタシラン($\text{i SO-Si}_3\text{H}_{12}$)、ネオペンタシラン($\text{neo-Si}_3\text{H}_{12}$)、さらにノーマルヘキサシラン($n-\text{Si}_3\text{H}_{14}$)、ノーマルヘプタシラン($n-\text{Si}_4\text{H}_{16}$)、ノーマルオクタシラン($n-\text{Si}_5\text{H}_{18}$)、ノーマルノナシラン($n-\text{Si}_6\text{H}_{20}$)あるいはこれらの異性体等、 Si_nH_{2n} としてはシクロテトラシラン(Si_4H_8)、シクロペンタシラン(Si_5H_{10})、シクロヘキサシラン(Si_6H_{12})、シクロヘプタシラン(Si_7H_{14})等、あるいは以上に挙げたものの混合物である。

〔0008〕なお、使用する液体中には、モノシラン

水素化珪素の沸点

4

(SiH_4)、ジシラン(Si_2H_6)、トリシラン(Si_3H_8)、ノーマルテトラシラン($n-\text{Si}_4\text{H}_{10}$)およびイソテトラシラン($\text{i SO-Si}_4\text{H}_{10}$)等を含有しても構わない。本発明の液体状の水素化珪素は、常温で蒸気圧が大気圧以下であることが取扱い上好ましい。また以上に挙げた水素化珪素は、水素化珪素を可溶かつ反応性のない溶媒に溶解した溶液の状態で塗布液として用いることもできる。水素化珪素のうち代表的なものの沸点を表1に示す。

10 [0009]

〔表1〕

	SiH_4	Si_2H_6	Si_3H_8	$n-\text{Si}_4\text{H}_{10}$	$n-\text{Si}_5\text{H}_{12}$	$n-\text{Si}_6\text{H}_{14}$	$n-\text{Si}_7\text{H}_{16}$
沸点 (°C)	-111.9	-14.5	52.9	108.1	153.2	193.6	226.8

〔0010〕本発明では、塗布する液体状の水素化珪素中には m 、 n が $m \geq 5$ 、 $n \geq 4$ であるような Si_nH_{2n} あるいは $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$ が含まれていることが必要である。トリシラン、テトラシラン等は塗布液成分としては有用であるが、それらのみでは沸点が比較的低くまた分解温度も比較的高いため、本発明の目的を達成する際に困難を生じる場合がある。また m 、 n が $m \geq 5$ 、 $n \geq 4$ であるような $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$ あるいは $\text{Si}_n\text{H}_{2n+4}$ の含有量は、好ましくは0.5重量%以上、より好ましくは2重量%以上である。0.5重量%未満の場合には上に挙げたような問題点を生じる場合がある。また電気特性のより優れたシリコン膜を得るためにも m 、 n が $m \geq 5$ 、 $n \geq 4$ であるような $\text{Si}_n\text{H}_{2n+4}$ あるいは $\text{Si}_n\text{H}_{2n+6}$ がより多く含まれていることが好ましく、また昇温熱履歴を経させる過程においてシリコン膜形成前に m 、 n の数の少ない水素化珪素類を減少せしめることが好ましい。

〔0011〕本発明は、一般に行われているCVD法のようにガスを供給するのではなく、かかる液体上の水素化珪素を基体に塗布した後、昇温し、昇温熱履歴を経させることによりシリコン膜を形成させるものであるが、本発明の方法では、まず最初に基体上に液体状の水素化珪素を薄膜状に塗布する。塗布の方法としてはスピンドルコート法あるいはディップコート法、スプレー法等の一般的な方法を用いることができる。塗布は一般には室温以上の温度で行われる。室温以下の温度では m 、 n の数により m 、 n が大きいときに凝固する場合があり、また m 、 n が小さいときに装置上冷却装置がさらに必要となる等の問題点が生じる場合がある。また塗布は、シリコン膜形成室内で行なうか、あるいはシリコン膜形成室外で不活性ガス中で行なって、その後シリコン膜形成室内に搬送する形式のいずれでもよい。また、スピンドルコート法を

20 用いる場合のスピナーの回転数は形成する薄膜の厚み、塗布液組成により決まるが一般には100～10000 rpm、好ましくは200～6000 rpmが用いられる。

〔0012〕シリコン膜を形成する際の、昇温過程における到達温度は、使用する水素化珪素の種類とその蒸気圧によって異なる。本発明において得られるシリコン膜はa-Si膜あるいはpoly-Si膜であるが、一般に到達温度が約550°C以下の温度ではa-Si膜、それ以上の温度ではpoly-Si膜が得られる。a-Si膜を得たい場合は、好ましくは200°C～550°C、より好ましくは250°C～500°Cが用いられる。到達温度が200°C未満の場合は、水素化珪素の分解が十分に進行せず、十分な厚さのシリコン膜を形成できない場合がある。

〔0013〕本発明の特徴の一つとして分解反応は塗布膜内で行なわれるが、ここで言う塗布膜内とは、塗布された液体上の膜の内部及び表面とその数分子層内での近傍を称する。また昇温過程における加熱方法は所定の温度が得られればいかなる方法でも構わないが、一般には基体台ヒーター加熱あるいは赤外線ランプ加熱等の方法が用いられる。なおpoly-Siを得たい場合は、本発明で得られたa-Si膜をさらに約550°C以上の温度で加熱する、あるいはa-Si膜をエキシマーレーザー等の高エネルギー光で処理する等の方法によても可能である。

〔0014〕本発明では、熱分解により電子材料としての特性をもつシリコン膜が形成できるが、液体状の水素化珪素を熱分解させる際に原子状の水素を基体上に導入することにより、さらに優れた電子材料としての特性をもつシリコン膜を得ることができる。化学的に活性な原子状の水素は、液体状の水素化珪素が熱分解してシリコン膜が形成される際に、形成途中の膜中の珪素原子と水素原子との結合、あるいは珪素原子と珪素原子との結合

と反応し、熱分解のみの場合と比較してより優れた電子材料としての特性をもったシリコン膜を形成するために作用する。本発明において、基体上に塗布した液体状の水素化珪素と反応させる原子状の水素は次のようにして発生させて基体上に導入する。すなわち例えれば水素(H₂)ガスをマイクロ波等の高周波放電により得るか、あるいは、水素ガスに紫外線等の高エネルギー線を照射することにより得るか、あるいは水素ガスと、タンクステン等の金属を加熱した表面との接触により得る等の方法があげられる。

【0015】またシリコン膜を形成する際のシリコン膜形成室内の圧力は、原子状の水素を基体上に導入しない場合は、いかなる圧力をも用いることができるが、常压ないし0.1気圧程度の微加圧が装置設計上および操作上好ましい。また原子状の水素を基体上に導入する場合は、原子状の水素が基体上に導入されればいかなる圧力でも構わないが、原子状の水素の寿命の関係から好ましくは0.001~760Torr、より好ましくは0.1~50Torrである。

【0016】以上の本発明を実施するための装置例として、図1、図2、図3および図4に示すものが挙げられる。図1に示す装置は原子状の水素を利用せずに熱分解によりシリコン膜を形成するためのものである。図2、図3および図4に示す装置は熱分解を行なう際に、原子状の水素を利用する場合のものであり、図2に示す装置は原子状の水素を水素ガスのマイクロ波放電により得る方法を用いたもの、図3に示す装置は原子状の水素を水素ガスに紫外線を照射することにより得る方法を用いたもの、図4に示す装置は原子状の水素を水素ガスとタンクステンフィラメントを加熱した表面との接触により得る方法を用いたものを示す。ただしこれらの装置は本発明を限定するものではない。

【0017】これらの例に挙げた装置は、基本的には液塗布室101、201、301、401と、シリコン膜形成室102、202、302、402からなりこれらは基体105、205、305、405を搬送可能なゲートバルブ103、203、303、403を通してつながっている。液塗布室101、201、301、401にはそれぞれスピナー104、204、304、404が設置されている。塗布はまず基体105、205、305、405をそれぞれスピナー104、204、304、404上に保持し、不活性ガス流量系108、208、308、408と排気系110、210、310、410を用いて液塗布室101、201、301、401の不活性ガス置換を行なった後、水素化珪素液流量計107、207、307、407より所定量の水素化珪素液を滴下し、スピナー104、204、304、404を所定の回転数、および時間回転させ所定の塗布膜を得る。

【0018】水素化珪素液が塗布された基体105、2

05、305、405は、不活性ガス流量計109または水素ガス流量計212、318、412と排気系111、211、311、411を用いてシリコン膜形成室102、202、302、402の不活性ガスまたは水素ガス置換を行なった後、ゲートバルブ103、203、303、403を通してシリコン膜形成室102、202、302、402へと搬送されるが、シリコン膜形成室102、202、302、402内にはヒーター等によって加熱可能な基体台106、206、306、

10 406が設けられ、その上に基体105、205、305、405が保持される。その後基体温度を所定の温度まで昇温し保持する。原子状の水素を利用する場合はこの時同時に基体上に原子状の水素を導入して膜形成を行なう。その後室温付近まで降温した後に基体105、205、305、405を取り出しが、その前にシリコン膜形成室102、202、302、402内に残留している水素化珪素等の未反応の原料を排出して不活性ガス流量計109、209、309、409より不活性ガスを導入して系内を置換する。

20 【0019】前記の方法の中で原子状の水素を導入する方法について以下に説明する。図2に示す装置について、水素ガス流量計212より原子状水素生成管213に導入された水素ガスは、マイクロ波発生装置214よりマイクロ波エネルギーを与えられて放電し、原子状の水素を発生させる。生成した原子状の水素はシリコン膜形成室202内の基体205上に導入される。

【0020】図3に示す装置は、紫外線エネルギーを水素ガスに与え、光化学反応により原子状の水素を得る方法を用いたものである。水素ガスは水素ガス流量計319より水銀溜315に導入され、水銀316の微量蒸気分とともに原子状水素生成室313に導入される。水銀316の微量蒸気分量は水銀溜315の外側に設置されたヒーター317によって制御される。水素ガスは水素ガス流量計318によって希釈されるか、あるいは直接に原子状水素生成室313に導入することもできる。原子状水素生成室313においては紫外線ランプ312から放射された紫外線が合成石英板314を通して水素ガスに照射され、水素ガスを励起分解して原子状の水素を生成させる。微量の水銀蒸気を用いた理由は、一般に水銀増感法とよばれ広く用いられている手法で、これにより原子状の水素を効率的に得ることができる。

40 【0021】図4に示す装置は、水素ガスと加熱された金属の表面との接觸により原子状の水素を得る方法を用いたものである。水素ガス流量計412より原子状水素生成管413に導入された水素ガスは、通電等によって加熱されたタンクステン等の金属コイル414の表面と接觸して分解し、原子状の水素を発生させる。

【0022】

【実施例】以下、図1から図4までの装置を使用して本50 発明の方法を実施してシリコン膜を形成した実施例を示

す。実施例において使用した液体状の水素化珪素の組成を表2に示した。実施例1～12において得られた膜に関する次の物性の測定を行ない、結果を第3及び4表に示した。

膜厚……表面粗さ計により測定した。

電導度……A1蒸着により、コプレーナー型のセルを形成して測定した。明電導度は、AM-1, 5, 100 mW/cm² の光照射下で測定した。

[0023] 実施例1

液体状の水素化珪素として表2のNo. 1の組成のものを用い、実験装置として図1に示した装置を使用した。基体105としてコーニング社の7059ガラスを用い、まず液塗布室101中でヘリウムガス雰囲気、室温、常圧下で基体105上に水素化珪素液No. 1を水素化珪素液量計107より0.5cc滴下しスピナー104にて500rpmで3秒、その後2000rpmで10秒間回転し塗布膜を形成した。

[0024] 次にヘリウムで置換されたシリコン膜形成室102内の基体台106の上に基体105を搬送設置する。次に不活性ガス流量計110よりヘリウムガスにて圧力を常圧に調整した後、ヘリウムガスを200cc/min流しながら、基体台106の温度を室温から450℃まで昇温した後30分間保持し、基体105上にシリコン膜を形成させた。その後室温まで放冷し、次にヘリウムガスで系内を置換した後に基体105を取り出した。

[0025] 実施例2

液体状の水素化珪素として表2のNo. 2の組成のものを用いた他は実施例1と同じにしてシリコン膜を形成させた。

[0026] 実施例3

液体状の水素化珪素として表2のNo. 3の組成のものを用いた他は実施例1と同じにしてシリコン膜を形成させた。

[0027] 実施例4

昇温過程における到達温度が350℃である他の実施例1と同じにしてシリコン膜を形成させた。

[0028] 実施例5

昇温過程における到達温度が500℃である他の実施例1と同じにしてシリコン膜を形成させた。

[0029] 実施例6

液体状の水素化珪素として表2のNo. 1の組成のものを用い、基体105として合成石英ガラス板を用い、実施例1と同じにして基体105上にシリコン膜を形成させた後、450℃からさらに700℃まで昇温し、700℃で60分間保持した後室温まで放冷し、次にヘリウムガスで系内を置換した後に基体105を取り出した。

[0030] 実施例7

液体状の水素化珪素として表2のNo. 1の組成のものを用い、実験装置として図2に示した装置を使用した。基体205としてコーニング社の7059ガラスを用

い、まず液塗布室201中でヘリウムガス雰囲気、室温、常圧下で基体205上に水素化珪素液No. 1を水素化珪素液量計207より0.5cc滴下しスピナー204にて500rpmで3秒、その後2000rpmで10秒間回転し塗布膜を形成した。

[0031] 次にヘリウムで置換されたシリコン膜形成室202内の基体台206の上に基体205を搬送設置する。次に水素ガス流量計212より水素ガスを100cc/min流し排気系211により圧力を1Torrに調整した後、マイクロ波発生装置214より放電電力100W(2.45GHz)にて放電を起こさせ、発生した原子状の水素を基体205上に導入した。次に基体台206の温度を室温から300℃まで昇温した後30分間保持し、基体205上にシリコン膜を形成させた。放電を止めた後に水素ガスを流したまま300℃で20分間保持した後室温まで放冷し、次にヘリウムガスで系内を置換した後に基体205を取り出した。

[0032] 実施例8

液体状の水素化珪素として表2のNo. 2の組成のものを用いた他は実施例7と同じにしてシリコン膜を形成させた。

[0033] 実施例9

液体状の水素化珪素として表2のNo. 3の組成のものを用いた他は実施例7と同じにしてシリコン膜を形成させた。

[0034] 実施例10

液体状の水素化珪素として表2のNo. 1の組成のものを用い、実験装置として図3に示した装置を使用した。基体305としてコーニング社の7059ガラスを用

い、まず液塗布室301中でヘリウムガス雰囲気、室温、常圧下で基体305上に水素化珪素液No. 1を水素化珪素液量計307より0.5cc滴下しスピナー304にて500rpmで3秒、その後2000rpmで10秒間回転し塗布膜を形成した。

[0035] 次にヘリウムで置換されたシリコン膜形成室302内の基体台306の上に基体305を搬送設置する。次にヒーター317により水銀溜315中の水銀

316の温度を70℃にコントロールした後、水素ガス流量計319より水素ガスを200cc/min流し排気系311により圧力を3Torrに調整した後、原子状水素生成室313で紫外線ランプ312により紫外線を照射して発生した原子状の水素を基体305上に導入した。次に基体台306の温度を室温から300℃まで昇温した後30分間保持し、基体305上にシリコン膜を形成させた。照射を止めた後に水素ガス流量計319を318に切り替え水素ガスを200cc/min流したまま300℃で20分間保持した後室温まで放冷し、次にヘリウムガスで系内を置換した後に基体405を取り出した。

[0036] 実施例11

液体状の水素化珪素として表2のNo. 1の組成のもの

を用い、実験装置として図4に示した装置を使用した。基体405としてコーニング社の7059ガラスを用い、まず液塗布室401中でヘリウムガス雰囲気、室温、常圧下で基体405上に水素化珪素液No.1を水素化珪素液量計408より0.5cc滴下しスピナー404にて500rpmで3秒、その後2000rpmで10秒間回転し塗布膜を形成した。

【0037】次にヘリウムで置換されたシリコン膜形成室402内の基体台406の上に基体405を搬送設置する。水素ガス流量計412より水素ガスを100cc/min流し排気系411により圧力を3Torrに調整した後、原子状水素生成管413でタングステンコイル414に100V、0.4A通電して発生した原子状の水素を基体405上に導入した。次に基体台406の温度を室温から300°Cまで昇温した後30分間保持し、基板405上にシリコン膜を形成させた。通電を止めた後に水素ガスを200cc/min流したまま300°Cで20分間保持した後室温まで放冷し、次にヘリウムガスで系内を置換した後に基体405を取り出した。

【0038】実施例12

液体状の水素化珪素として表2のNo.1の組成のもの

水素化珪素の組成

No.	組成(重量%)						
	0/10	1~10	10~20	20~30	30~40	40~50	50~60
1	0	0	35	45	8	3	9
2	1	14	40	30	10	5	0
3	0	0	0	0	5	80	5
4	0	0	40	60	0	0	0

を用い、基体205として合成石英ガラス板を用い、実施例7と同じにして発生した原子状の水素を基体205上に導入し、次に基体205の温度を室温から300°Cまで昇温した後30分間保持し、基体205上にシリコン膜を形成させた。放電を止めた後に水素ガスを流したまま300°Cで20分間保持した後、700°Cまで昇温し700°Cで60分間保持した後室温まで放冷し、次にヘリウムガスで系内を置換した後に基体205を取り出した。

【0039】比較例

液体状の水素化珪素として表2のNo.4の組成のものを用いた他は実施例1と同じにして行なったが、測定に十分なシリコン膜は形成できなかった。

【0040】以上の実施例において得られた膜をオージェ分光法によって測定しシリコンの膜であることを確認した。また薄膜X線回折測定により実施例1～5、及び7～11ではシリコン膜としてa-Si膜、実施例6及び12ではpoly-Si膜であることを確認した。

【0041】

【表2】

【0042】

【表3】

シリコン膜形成条件と物性

実験例	表2の水素化珪素 No.	封連温度 (°C)	封連温度で の保持時間 (分)	明電導度 (S/cm)	暗電導度 (S/cm)
1	1	450	30	4x10 ⁻⁴	3x10 ⁻¹⁰
2	2	450	30	5x10 ⁻⁴	5x10 ⁻¹⁰
3	3	450	30	7x10 ⁻⁴	3x10 ⁻¹⁰
4	1	350	30	1x10 ⁻⁴	2x10 ⁻¹⁰
5	1	500	30	5x10 ⁻⁴	5x10 ⁻¹⁰
6	1	700	60	2x10 ⁻⁴	1x10 ⁻⁴

[0043]

[表4]

シリコン膜形成条件と物性

実験例	表2の水素化珪素 No.	原子状水素 生成方法	封連温度 (°C)	明電導度 (S/cm)	暗電導度 (S/cm)
7	1	マイクロ波放電	300	7x10 ⁻³	3x10 ⁻¹⁰
8	2	マイクロ波放電	300	8x10 ⁻³	4x10 ⁻¹⁰
9	1	マイクロ波放電	300	1x10 ⁻⁴	1x10 ⁻¹⁰
10	1	紫外線照射	300	6x10 ⁻⁵	2x10 ⁻¹⁰
11	1	加熱金属接触	300	5x10 ⁻³	1x10 ⁻¹⁰
12	1	マイクロ波放電	700	5x10 ⁻³	4x10 ⁻⁴

[0044]

【発明の効果】以上述べたように本発明によれば、従来の成膜法と本質的に異なる新しい方法でシリコン膜を形成できる。すなわち、CVD法等での一定温度に加熱保持された基体上への気相からの堆積ではなく、また活性な原子状の水素のみを成膜エネルギー源に用いることなく、液体状の水素化珪素を基体上に塗布した後、昇温し、昇温過程を含む熱履歴を経させて塗布膜内で分解反応させ、基体上に電子材料としての優れた特性を持つシリコン膜を形成できる。

【0045】本発明ではまた、塗布した液体状の水素化珪素を、昇温し、昇温過程を含む熱履歴を経させて塗布膜内で分解反応させる際に、原子状の水素の存在下に、例えば原子状の水素を基体上に導入することにより、得られるシリコン膜の電子材料としての特性をさらに優れたものとすることができます。本発明では従来のCVD法と異なり粉末の発生が防げる。また大面积基板にも容易にシリコン膜が形成することができる。また複雑で高価な装置を必要としないため、半導体材料装置における設

備費を低減できる等の特徴を有する。以上のことにより本発明の成膜法はシリコン膜利用デバイスとしてのLSI、薄膜トランジスタ、光電変換装置、及び感光体等のシリコン膜の形成に広く利用できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】熱分解によりシリコン膜を形成する装置の正面図。

【図2】原子状の水素をマイクロ波放電により得る装置の正面図。

【図3】原子状の水素を紫外線により得る装置の正面図。

【図4】原子状の水素を加熱により得る装置の正面図。

【符号の説明】

101、201、301、401 液塗布室

102、202、302、402 シリコン膜形成室

103、203、303、403 ゲートバルブ

104、204、304、404 スピナー

105、205、305、405 基体

50 106、206、306、406 基体台

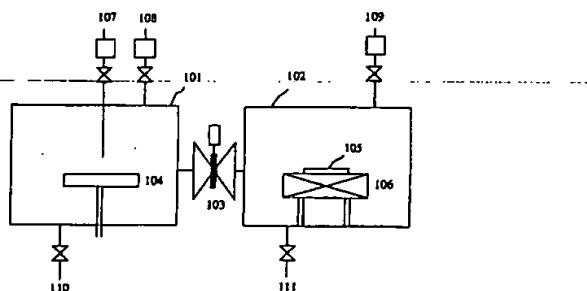
13

107、207、307、407 水素化珪素流量計
 108、208、109、209、308、309、408、409 不活性ガス流量計
 110、210、111、211、310、311、410、411 排気系
 212、318、319、412 水素ガス流量計
 213、413 原子状水素生成管
 313 原子状水素生成室

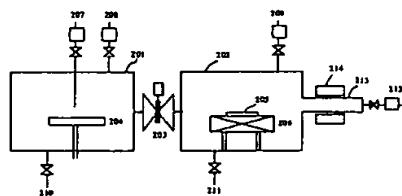
214
 312
 314
 315
 316
 317
 414

マイクロ波発生装置
 紫外線ランプ
 合成石英板
 水銀溜
 水銀
 ヒーター
 タングステンコイル

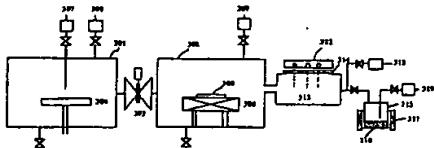
[図1]



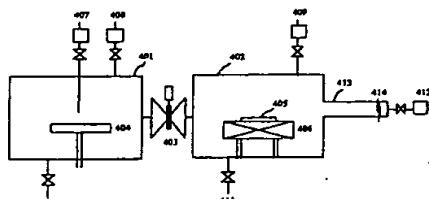
[図2]



[図3]



[図4]



フロントページの続き

(72)発明者 川崎 計二
 神奈川県川崎市川崎区扇町5番1号 昭和
 電工株式会社化学品研究所内